Eine Synthese des 3-Allyl-2-Thio-Hypoxanthins

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

Von

JOHANNA HEILMANN

aus Berlin.

Tag der Promotion: 12. Oktober 1926.

Buchdruckerei M. Nay, Berlin W 30, Eisenacher Str. 28.

Erster Referent: Herr Professor SCHLENK.
Zweiter Referent: Herr Professor STOCK.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Traube herzlichst zu danken für die liebenswürdige Hilfsbereitschaft, die er für meine Arbeit gezeigt hat.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

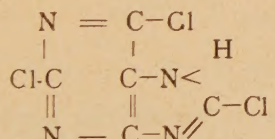
https://archive.org/details/IA41544324_0040

Theoretischer Teil

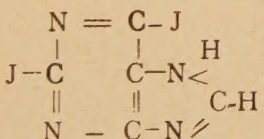
Zu der Gruppe der **Purine** gehören eine große Anzahl wichtiger, im pflanzlichen und tierischen Organismus vorkommender Verbindungen. Unter ihnen möchte ich die Harnsäure erwähnen, das Guanin und das Adenin, und Hypoxanthin und Xanthin. Auch viele Methylderivate des Xanthins finden sich in der Natur, z. B. das Caffein und das Theobromin.

Emil Fischer gelang es, die Konstitution der oben genannten Verbindungen aufzuklären und ihre **Synthese** auszuführen, nachdem die Harnsäure selber schon früher von Behrend[1]) synthetisch dargestellt worden war.

Die Synthese der oben genannten Purinkörper nach Emil Fischer[2]) nimmt den Weg über die Harnsäure, welche durch Phosphoroxychlorid in das 2-6-8-Trichlorpurin übergeführt wurde.

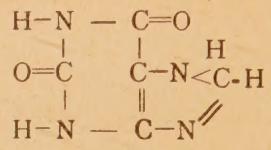


Das Letztere konnte durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium in 2-6-Dijodpurin umgewandelt werden:

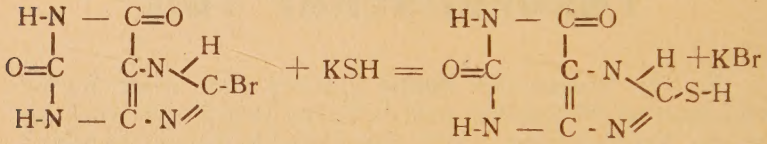


[1]) Ann. 251, 253
[2]) Ber. 30, 2220.

Wurde dieses Dijodpurin dann mit Salzsäure erhitzt, so bildete sich Xanthin.

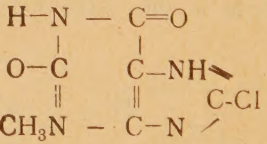


Zur Gewinnung von **Thiopurinen** behandelte Emil Fischer[3]) die entsprechenden Halogenpurine mit Kaliumhydrosulfidlösung:

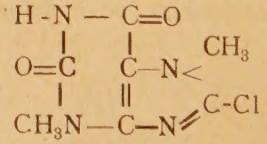


(8-Bromxanthin) (8-Thioxanthin)

Auch bei der Darstellung von **einfach** oder **mehrfach alkylierten** Derivaten der **Purine** ging Emil Fischer[4]), wie oben erwähnt, von Chlorpurinen aus. Um Theobromin, das 3-7-Dimethylxanthin, zu erhalten, behandelte er zunächst 3-Methylharnsäure, die leicht durch direkte Methylierung der Harnsäure erhalten werden kann, mit Phosphoroxychlorid, wobei das 3-Methyl-8-Chlorxanthin entstand.



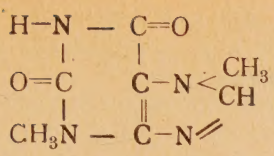
Die Methylierung dieser Verbindung wurde in alkalischer Lösung mit Jodmethyl vorgenommen, und das so erhaltene 8-Chlortheobromin



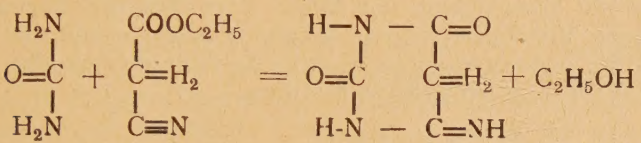
durch Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium in das gesuchte Theobromin umgewandelt.

---

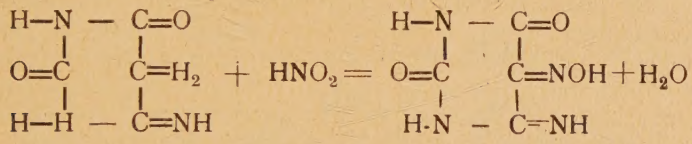
3) Ber. 31, 431
4) Ber. 31, 1980



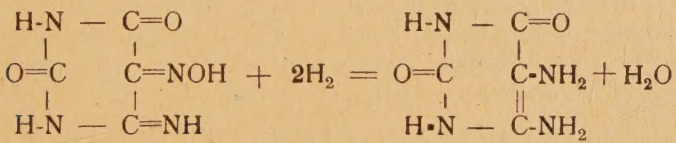
Auf einem **rein synthetischen Wege** gelangte W. Traube[5]) derart zu den Purinen, daß er durch Kondensation von **Harnstoff** mit **Cyanessigester** das **2-6-Dioxy-4-Aminopyrimidin** gewann.



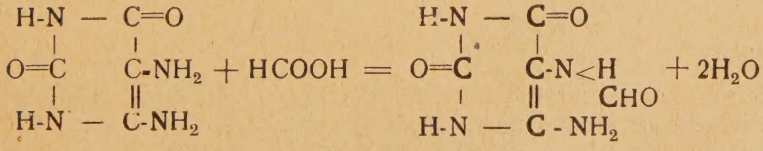
Dieses Letztere kann durch darauffolgende Einwirkung von **Salpetriger Säure** in ein lebhaft gefärbtes **2-6-Dioxy-4-Imino-5-Isonitrosopyrimidin** übergeführt werden.



Läßt man nunmehr kochendes **Schwefelammonium** auf den oben genannten Isonitrosokörper einwirken, so wird derselbe zu dem **2-6-Dioxy-4-5-Diaminopyrimidin** reduziert.

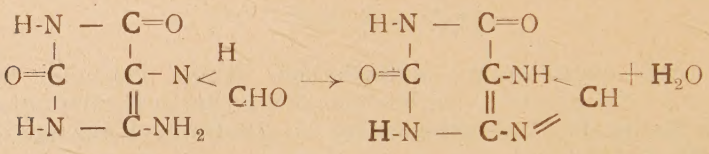


Durch Kochen dieses Diamins mit **Ameisensäure** entsteht dessen **Monoformylverbindung,** und zwar zieht die fünfständige Aminogruppe den Ameisensäurerest an sich.

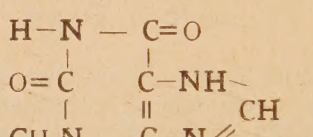


5) Ber. 33, 1371

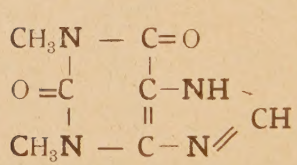
Aus diesem Formylderivat erhält man durch Abspaltung von Wasser zwischen der vierständigen Aminogruppe und dem Säurerest das **Xanthin.**



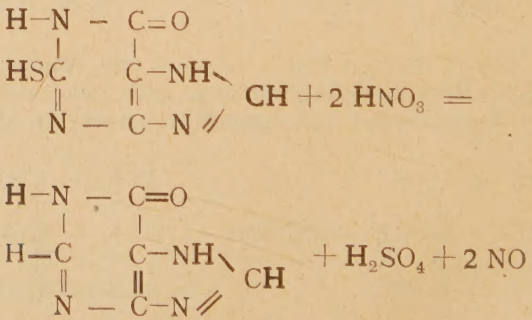
Bei der Verwendung von **Mono-** oder **Dimethyl-Harnstoff** zu dieser Kondensation mit Cyanessigester entstehen am Schluß der oben erwähnten Reaktionsfolge in der 3- oder der 1- und 3-Stellung **methylierte Xanthine.**



bezw.



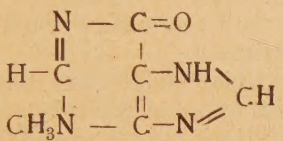
Wird **Thioharnstoff** mit Cyanessigester kondensiert, so entsteht auf dem oben beschriebenen Wege als Endprodukt ein **2-Thiohypoxanthin,** welches sich in **Hypoxanthin** dadurch überführen läßt, daß der Schwefel durch Behandeln mit verdünnter **Salpetersäure** abgespalten und zu Schwefelsäure oxydiert wird.



---

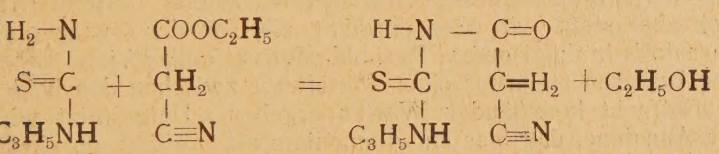
[1]) Ber. 33, 3038

Geht man bei dieser Synthese von **Methylthioharnstoff**[1]) aus, so bildet sich ein **3-Methyl-2-Thiohypoxanthin,** das auf analogem Wege wie das 2-Thiohypoxanthin in Hypoxanthin, durch Abspaltung des Schwefels in **3-Methylhypoxanthin** umgewandelt werden kann.

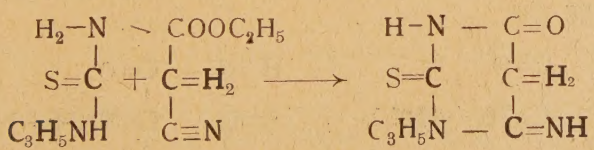


Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. Traube habe ich **Allylthioharnstoff** und **Cyanessigester** als Ausgangsmaterial benutzt, um zu dem **3-Allyl-2-Thiohypoxanthin** zu gelangen, und zwar auf demselben synthetischen Wege, der den Versuchen zur Darstellung von 3-Methyl-2-Thiohypoxanthin entsprach.

Wird **Allylthioharnstoff** (1 Mol) in alkoholischer Lösung mit **Cyanessigester** (1 Mol) in Gegenwart von der dem Thiosinamin äquivalenten Menge **Natriumäthylat** (1 Atom Natrium) einige Stunden gekocht, so entsteht in guter Ausbeute das erwartete **6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-2-Thiopyrimidin.** Es stellte sich hierbei heraus, daß die Menge des Natriumäthylates genau dosiert sein muß: verwendet man nämlich weniger als die oben angegebene Menge Aethylat, so erhält man in der Hauptsache nur den primär sich bildenden **Cyanacetylallylthioharnstoff.**



Ist genügend Natriumäthylat in der Lösung vorhanden, so lagert sich diese Cyanacetylverbindung quantitativ in das ihr isomere **6-Oxy-3-Amino-2-Thyopyrimidin** um:



Andrerseits darf man aber bei dieser Kondensation die Menge des Aethylates nicht über das oben angegebene Maß

[1]) Archiv der Pharmazie 244, 11.

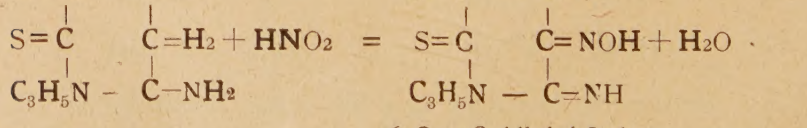
steigern, da ein Ueberschuß an Aethylat zersetzend auf das Pyrimidin wirkt.

Man isoliert das 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-2-Thiopyrimidin, indem man das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Alkohols eindampft, dann den Rückstand, das Natriumsalz dieses Pyrimidins, in Wasser löst und aus dieser Lösung das oben genannte Pyrimidin selbst ausfällt durch Ansäuern mit Essigsäure.

Diese Darstellungsweise zeigt, daß das 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-2-Thiopyrimidin die Eigenschaften einer Säure hat. Wird eine Probe der Substanz mit ein paar Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt, und auf einem Uhrglase das Ganze fünfzehn Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, so hinterbleibt ein Rückstand, der jedoch nicht die für diese Körperklasse sonst charakteristische Rotfärbung aufweist. Dieselbe Abweichung zeigen auch alle aus dem 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-2-Thiopyrimidin gewonnenen Derivate, die also alle eine Allylgruppe in der 3-Stellung enthalten.

Das 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-2-Thiopyrimidin und der ihm isomere Cyanacetylallylthioharnstoff unterscheiden sich kaum im Aussehen von einander, da sie beide in weißen Nadeln kristallisieren; wohl aber in ihrem Verhalten gegen Salpetrige Säure: während aus dem Pyrimidinderivat durch Einwirkung von Salpetriger Säure eine intensiv farbige Isonitrosoverbindung entsteht, bildet sich unter denselben Bedingungen aus dem Cyanacetylharnstoff ein gelber Niederschlag, der wahrscheinlich in der Hauptsache aus dem Ammoniumsalz des Isonitrosokörpers dieses Cyanacetylharnstoffs besteht. Da sich aber stets, wie oben erwähnt, ein Teil des Cyanacetylharnstoffs in das isomere Pyrimidinderivat umlagert, so haben die Analysen stets nur einen Mittelwert zwischen den beiden in Betracht kommenden Werten ergeben. Unterstützt wird die Annahme, daß hier ein Ammoniumsalz vorliegt, durch die Tatsache, daß sich beim Kochen des Niederschlages mit Alkalien Ammoniak entwickelt.

Bei der Einwirkung von Salpetriger Säure auf das 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-2-Thiopyrimidin tritt die Nitrosogruppe in die 5-Stellung ein:



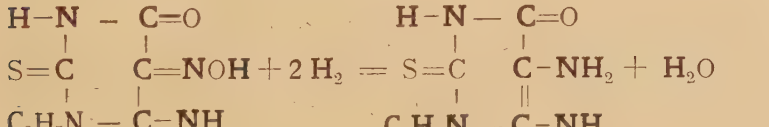
6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-
5-Isonitroso-2-Thiopyrimidin

Diese Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung. Wird das Reaktionsgemisch **nicht gekühlt,** so scheidet sich der **Isonitrosokörper** in **dunkelgrünen** Würfeln, die **kein Kristallwasser** enthalten, ab. Da aber durch die Wärmeentwicklung die Ausbeute verringert wird, ist es vorteilhaft, das Reaktionsgemisch mit Wasser von Zimmertemperatur zu **kühlen.** Auf diese Weise gelingt es, nicht nur die Ausbeute zu erhöhen, sondern auch ein 6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidin zu isolieren, das **2 Kristallwasser** enthält und in schön ausgebildeten, **rubinroten Würfeln** kristallisiert. Bemerkenswert ist ferner, daß beim Umkristallisieren des oben erwähnten wasserfreien Produktes nur ein Teil desselben als solches unverändert wieder ausfällt. Der Rest des Isonitrosokörpers scheidet sich aus der von der zunächst ausgeschiedenen wasserfreien, grünen Verbindung abfiltrierten Lösung in langen **roten Nadeln** ab und enthält **4 Kristallwasser.**

Ich habe versucht, das 6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidin auch auf direktem Wege darzustellen: durch Kochen von Isonitrosocyanessigester mit Thiosinamin in Gegenwart von Natriumäthylat; diese Kondensation gelang jedoch nicht.

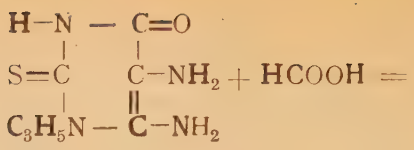
Der Isonitrosokörper hat wie das 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-2-Thiopyrimidin die Eigenschaften einer Säure. Von den Alkalisalzen, die rotbraun gefärbt sind, wurde das Ammoniumsalz näher untersucht.

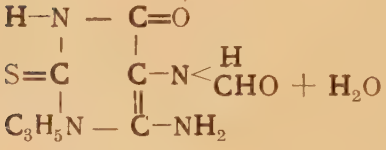
Durch Kochen des 6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidins mit **Ammoniumsulfidlösung** gelingt es leicht, die 5-ständige Isonitrosogruppe zu einer Aminogruppe zu reduzieren. Auf diese Weise erhält man das **6-Oxy-3-Allyl-4-5-Diamino-2-Thiopyrimidin.**



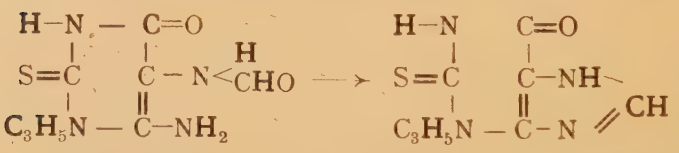
Aus dem Diamin entstehen mit Säuren zum Teil gut kristallisierte Salze, z. B. das **Chlorhydrat,** welches rosagelbe Nadeln bildet.

Zur Ueberführung des Diamins in das 3-Allyl-2-Thiohypoxanthin habe ich zunächst das **Formylderivat** des Ersteren dargestellt. Wie bei analogen Orthodiaminopyrimidinen tritt, wie man annehmen kann, auch hier die Formylgruppe in die 5-Stellung ein.





Während in vielen Fällen der Uebergang der Formylverbindungen in die entsprechenden Purinderivate nur schwer erfolgte, und zwar dadurch, daß man ihre Alkalisalze längere Zeit im Luftbad auf etwa 250° erhitzte, gelingt hier die Ueberführung in einen Purinkörper überraschend leicht. Es genügt vollkommen, das oben erwähnte **Formylderivat** in nicht zu verdünnter **alkalischer Lösung** zu kochen, um die erwünschte Abspaltung von Wasser zu bewirken:



Das auf diese Weise erhaltene **3-Allyl-2-Thiohypoxanthin** unterscheidet sich schon im Schmelzpunkt und in der Kristallform von der ihr entsprechenden, um ein Molekül Wasser reicheren Formylverbindung.

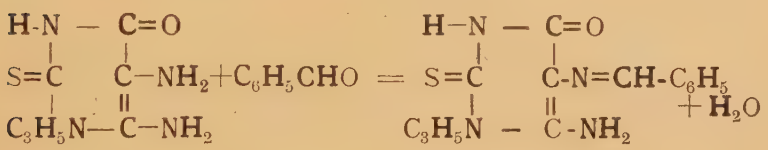
Aus der salpetersauren Lösung des 3-Allyl-2-Thiohypoxanthins fällt mit Silbernitratlösung das Doppelsalz von Silbernitrat mit dem Silbersalz des Thiohypoxanthins aus. Die Bildung solcher Doppelsalze ist eine für das Hypoxanthin und seine Derivate charakteristische Reaktion.

Ich habe verschiedene Versuche ausgeführt, um aus dem 3-Allyl-2-Thiohypoxanthin das **3-Allylhypoxanthin** zu erhalten. In analogen Fällen war die Abspaltung des Schwefels durch Behandeln mit Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd erreicht worden. Bei dem 3-Allyl-2-Thiohypoxanthin ist es mir jedoch in keiner Weise gelungen, das gesuchte Hypoxanthin zu gewinnen. Die **Salpetersäure** blieb scheinbar ohne Einwirkung auf den Schwefelkörper: es war jedenfalls in der Lösung keine Schwefelsäure festzustellen. Erwärmte ich das 3-Allyl-2-Thiohypoxanthin mit **Wasserstoffsuperoxyd,** so trat unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure klare Lösung ein. Bei der quantitativen Verfolgung zeigte es sich, daß

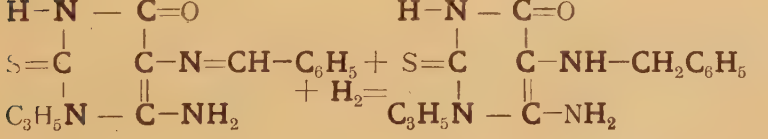
80% der theoretischen Menge Schwefelsäure entstanden waren. Um die Schwefelsäure aus der Lösung zu entfernen, wurde sie mit Hilfe von Bariumhydroxyd als Bariumsulfat ausgefällt, und dann die Lösung nach dem Abfiltrieren auf dem Wasserbade stark eingeengt. Bei dem weiteren freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit fiel — mit sehr geringer Ausbeute — ein amorpher Niederschlag aus. Noch ungünstiger erwies sich das vollkommene Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade: der Rückstand, ein schwach gelb gefärbter Sirup, wurde zwar während des Verreibens mit Alkohol etwas fester, aber nach dem Verdunsten des Alkohols lag, wie anfangs, dieselbe zähe Masse vor. Es mußte daher von weiteren Versuchen, aus dem 3-Allyl-2-Thiohypoxanthin ein gut kristallisiertes Allylhypoxanthin zu erhalten, Abstand genommen werden.

Aus dem 6-Oxy-3-Allyl-4-5-Diamino-2-Thiopyrimidin habe ich noch einige andere **neue** Allylthiopyrimidine und -purine dargestellt.

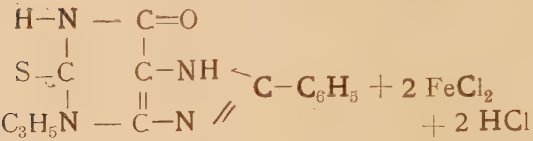
Zunächst habe ich ein Thiohypoxanthin gewonnen. das in der 8-Stellung einen Phenylrest enthält, und hoffte daraus das entsprechende Hypoxanthinderivat erhalten zu können. Bei der Kondensation des Diaminopyrimidins mit **Benzaldehyd** entsteht die **Benzalverbindung** der Base:



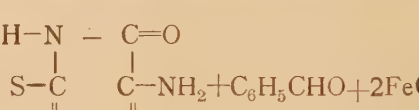
Diese Verbindung kann leicht durch Reduktion mit **Natriumamalgam** in das **6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-5-Benzalamino-2-Thiopyrimidin** übergeführt werden.

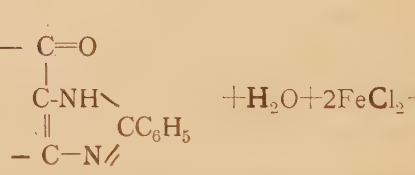


Andrerseits kann das obige Benzylidenderivat durch Oxydation mit **Ferrichlorid** in das schon erwähnte **3-Allyl-8-Phenyl-2-Thiohypoxanthin** umgewandelt werden. Der Ringschluß erfolgt hierbei unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen.



Für die Darstellung dieses Purinderivates ist es nicht notwendig, das 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-5-Benzalamino-2-Thiopyrimidin zu isolieren und rein darzustellen. Es genügt vollkommen, das **Diamin** und **Benzaldehyd** bei Gegenwart von Eisessig zusammenzubringen und zu der Mischung das Oxydationsmittel, nämlich **Ferrichlorid** hinzuzusetzen.

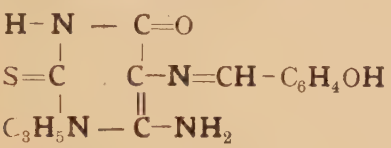




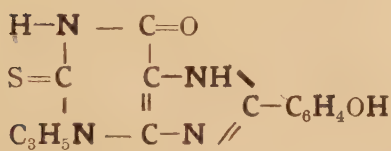
Meine Versuche, das 3-Allyl-8-Phenyl-2-Thiohypoxanthin zu entschwefeln und auf diese Weise ein **3-Allyl-8-Phenyl-hypoxanthin** zu erhalten, sind ebenso wie bei dem 3-Allyl-2-Thiohypoxanthin vollkommen negativ verlaufen, gleichgültig ob ich als Oxydationsmittel Wasserstoffsuperoxyd oder **Salpetersäure** verwandte: wurde die Substanz mit **verdünnter** Salpetersäure gekocht, so war keine Veränderung zu bemerken. Beim Behandeln mit kochender **konzentrierter** Salpetersäure entwickelte sich zwar Stickoxyd, die Salpetersäure wurde also reduziert, in der Lösung konnte jedoch keine Schwefelsäure nachgewiesen werden; es ist deshalb wahrscheinlich, daß der Benzolring durch die Salpetersäure angegriffen worden ist. Durch kochendes **Wasserstoffsuperoxyd** wurde der Schwefel nur teilweise abgespalten und zu Schwefelsäure oxydiert, und selbst ein wiederholtes Kochen der Substanz mit frischen Portionen Wasserstoffsuperoxyd vergrößerte die Ausbeute an Schwefelsäure kaum.

Da bei Thiohypoxanthinen, die in der 3-Stellung gar keinen Substituenten oder dort eine Methylgruppe haben, die Entschwefelung glatt vor sich geht, so erscheint es möglich, daß die 3-ständige Allylgruppe für die Durchführung dieser Reaktion hinderlich ist.

Auf demselben Wege, auf dem ich zu dem oben erwähnten Benzalderivat und zu dem 3-Allyl-8-Phenyl-2-Thiohypoxanthin gelangt bin, habe ich unter Verwendung von **Salicylaldehyd** an Stelle von Benzaldehyd das **6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-5-Oxybenzalamino-2-Thiopyrimidin** und das **3-Allyl-8-Oxyphenyl-2-Thiohypoxanthin** erhalten:

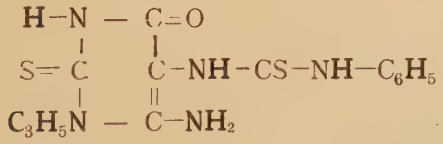


6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-5-Oxybenzalamino-2-Thiopyrimidin.



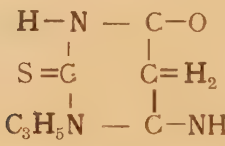
3-Allyl-8-Oxyphenyl-2-Thiohypoxanthin.

Es sei noch erwähnt, daß ich aus dem 6-Oxy-3-Allyl-4-5-Diamino-2-Thiopyrimidin durch Einwirkung von **Phenylsenföl** ein Anlagerungsprodukt von folgender Konstitution erhalten habe:



Experimenteller Teil.

6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-2-Thio-Pyrimidin.



Das zu der Synthese des 3-Allyl-2-Thiohypoxanthins erforderliche Thiosinamin mußte zunächst fein gepulvert und im Vakuumexsikator getrocknet werden. 10 g desselben wurden dann in die noch heiße Lösung von 2 g Natrium in 60 ccm absoluten Alkohol eingetragen, durch Umschütteln gelöst und daraufhin 9,8 g Cyanessigester zu der Lösung hinzugefügt. Anfangs fiel Natriumcyanessigester aus, der sich jedoch beim Kochen auf dem Wasserbade wieder löste. Nach vierstündigem Kochen des Reaktionsgemisches wurde die Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis der Geruch nach Alkohol vollkommen verschwunden war. Hierbei blieb eine zähe, gelbbraune Masse, das Natriumsalz des 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-2-Thiopyrimidins, zurück. Es wurde in Wasser gelöst, und aus dieser Lösung fiel beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure das 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-2-Thiopyrimidin selbst als weißer feinpulvriger Niederschlag aus. Allmählich erstarrte das Ganze zu einem festen Brei. Der Niederschlag wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen.

Zur Reinigung wurde die Verbindung aus viel heißem Wasser umkristallisiert, wobei sie in schönen, breiten weißen Nadeln vom Smp. 225° erhalten wurde.

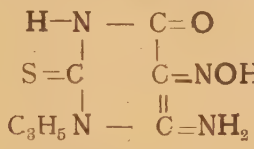
Analysen.

0,1666 g Substanz: 0,2815 g CO_2 und 0,0755 g H_2O
0,1146 g „ 23,4 ccm N (24°, 755 mm)
0,2475 g „ 0,3097 g $BaSO_4$

Gefunden		Berechnet für $C_7H_9ON_3S$
C	46,08%	C 45,90%
H	5,07%	H 4,92%
N	22,79%	N 22,95%
S	17,19%	S 17,49%

Das 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-2-Thiopyrimidin ist in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich dagegen in Alkalien und läßt sich aus diesen Lösungen durch Essigsäure unverändert wieder ausfällen.

6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thio-Pyrimidin.



In einem nicht zu kleinen Erlenmeyerkolben, der durch einen Korkstopfen verschlossen werden konnte, wurden 10 g des gereinigten 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-2-Thiopyrimidins in 70 ccm normaler Natronlauge gelöst und die Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge (4 g) festem Natriumnitrit versetzt. Nachdem sich dieses Letztere ebenfalls gelöst hatte, wurde nun allmählich und unter starkem Schütteln der Flüssigkeit die 10—12fache Menge 50% Essigsäure (132 g) hinzugefügt. Hiernach fiel zunächst ein weißer Niederschlag aus, das 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-2-Thiopyrimidin, das um so feinpulvriger war, je stärker das Reaktionsgemisch durchgeschüttelt wurde; und dafür ist stets zu sorgen, da die Bildung des Isonitrosokörpers nur dann gut vor sich gehen kann, wenn das 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-2-Thiopyrimidin in feinster Verteilung der Einwirkung der nascierenden Salpetrigen Säure ausgesetzt wird. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit färbte sich zunächst dunkelrot, und nach kurzer Zeit erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem festen Brei. Dieser wurde allmählich immer dünnflüssiger, die Flüssigkeit färbte sich immer dunkler, und es begann die Abscheidung der Kristalle des erwarteten 6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidins in Gestalt dunkelgrüner Würfel. Da die Umsetzung nur sehr langsam erfolgte, war es ratsam, das Reaktionsgemisch etwa 24 Stunden stehen zu lassen. Längeres Stehenlassen schadete, da sich dabei der Isonitrosokörper in der sauren Lösung zersetzte.

Das auf die oben beschriebene Weise erhaltene Isonitrosoderivat war noch nicht rein genug zur weiteren Verarbeitung. Deshalb wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, und so der Teil des Niederschlages, der sich mit der Salpetrigen Säure nicht umgesetzt hatte, in Lösung gebracht, während der Isonitrosokörper ungelöst zurückblieb. Er wurde nach dem Erkalten mit nur wenig Wasser und Aether gewaschen. Die Ausbeute betrug 60% der Theorie.

Um das 6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidin analysenrein zu erhalten, wurde es aus heißem Wasser (3 : 100) umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 178°.

Analysen:

0,1520 g Substanz: 0,2200 g CO_2 und 0,0530 g H_2O
0,1267 g „ „ 28,5 ccm N (18°, 769 mm)

Gefunden		Berechnet für $C_7H_8O_2N_4S$	
C	39,47%	C	39,62%
H	3,90%	H	3,77%
N	26,28%	N	26,41%

Das 6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidin läßt sich zu einem bei Tageslicht grünlich aussehenden Pulver verreiben, das bei künstlicher Beleuchtung rotgrau erscheint. Der Isonitrosokörper hat die Eigenschaften einer Säure und bildet deshalb mit Basen Salze. In Alkalien ist er sehr leicht löslich, und kann aus diesen Lösungen durch verdünnte Essigsäure unverändert wieder ausgefällt werden; auch Alkohol und Aether sind gute Lösungsmittel für den Isonitrosokörper.

Zur Darstellung des **2 Kristallwasser** enthaltenden **6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidins** ging ich von denselben Mengen Monoaminopyrimidin, Natronlauge, Natriumnitrit und Essigsäure wie oben aus und ließ sie unter den gleichen Bedingungen auf einander einwirken. Nur wurde sowohl die alkalische Lösung des Monoaminopyrimidins und die Essigsäure einzeln, als auch später das Gemisch derselben durch Wasser von Zimmertemperatur gekühlt. Wieder erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem festen Brei, wurde aber nach längerem Stehen viel dünnflüssiger als bei der oben beschriebenen Darstellung des grünen, wasserfreien Isonitrosokörpers. Das jetzt in schönen rubinroten Würfeln ausgefallene kristallwasserhaltige 6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidin war nur wenig verunreinigt. Auch hier konnte die Verunreinigung durch schwaches Erwärmen auf dem

Wasserbade gelöst werden, während der reine Isonitrosokörper ungelöst zurückblieb und nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches abfiltriert wurde.

Analyse:

0,1283 g Substanz (lufttrocken): 25,6 ccm N (24°, 765 mm)

Gefunden	Berechnet für $C_7H_8O_2N_4S + 2aq$
N 22,57%	N 22,58%

Das der Analyse zufolge 2 Kristallwasser enthaltende 6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidin unterschied sich weder im Schmelzpunkt noch in den Reaktionen von dem ihm entsprechenden wasserfreien Produkte.

Wurde das wasserfreie grüne 6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidin auf die oben angegebene Weise umkristallisiert, und die Mutterlauge nach dem Abfiltrieren des wieder ausgefallenen wasserfreien Produktes in den Eisschrank gestellt, so fielen nach längerem Stehen der Lösung prachtvolle rote Nadeln aus, die sich als **6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidin** mit **4 Kristallwassern** erwiesen.

Analyse:

0,1085 g Substanz (lufttrocken): 18,5 ccm **N** (18°, 758 mm)

Gefunden	Berechnet für $C_7H_8O_2N_4S + 4aq$
N 19,64%	N 19,72%

Zur Bestimmung des Kristallwassers wurde die Substanz zunächst bis zur Gewichtskonstanz auf 120° erhitzt. Es zeigte sich hierbei, daß die Gewichtsabnahme nur dem Weggange von 3 Molekülen Wasser entsprach. Mithin wurde die Substanz, um das letzte Kristallwasser zu entfernen, einem nochmaligen Erhitzen, und zwar auf 130°—140°, unterworfen. Während des Erhitzens verfärbte sich die Substanz, indem sie, wie zu erwarten war, die grüne Farbe des wasserfreien 6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidins annahm.

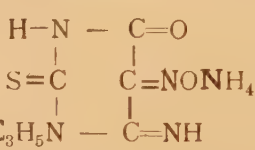
Kristallwasserbestimmung:

0,0879 g Substanz vesloren 0,0221 g H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_7H_8O_2N_4S + 4aq$
H_2O 25,14%	H_2O 25,35%

Das auf die oben beschriebene Weise frisch entwässerte und nunmehr grün aussehende Produkt nahm in wässeriger Lösung sofort wieder Kristallwasser auf unter gleichzeitiger Rotfärbung.

Salze des 6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thio-Pyrimidins.



In konzentriertem Ammoniak löste sich das 6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidin auf unter gleichzeitiger Bildung seines **Ammoniumsalzes.** Nach dem freiwilligen Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks schied sich dieses in orangefarbigen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 155° ab, die der Analyse zufolge ein Molekül Kristallwasser enthielten.

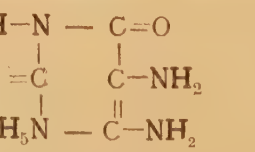
Analysen:

0,1309 g Substanz (lufttrocken): 32,9 ccm **N** (21°, 747 mm)
0,1071 g „ „ 25,8 ccm N (18°, 776 mm)

Gefunden	Berechnet für $C_7H_{11}O_2N_5S + laq$
N 28,15%	N 28,34%
N 28,41%	

Die rotbraun gefärbten **Alkalisalze** des 6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidins sind in Wasser ebenso leicht löslich wie das oben beschriebene Ammoniumsalz, schwerer löslich ist das entsprechende gelb gefärbte **Barium-salz.**

6-Oxy-3-Allyl-4-5-Diamino-2-Thio-Pyrimidin.



Das 6-Oxy-3-Allyl-4-Imino-5-Isonitroso-2-Thiopyrimidin konnte weiter verarbeitet werden, ohne daß es vorher um-

kristallisiert werden mußte.

Zur Reduktion von 10 g desselben (1 Mol) wurden 130 ccm (2 Mol) 5% Ammoniumsulfidlösung verwandt. Zunächst wurde nur ein Teil des Ammoniumsulfids zum Sieden erhitzt, um ein überflüssiges Auskochen des Schwefelwasserstoffs zu verhindern und in diese stets schwach siedende Lösung nunmehr allmählich und unter Umschütteln der Isonitrosokörper eingetragen. Der Letztere löste sich zunächst mit roter Farbe auf, dann färbte sich die Lösung dunkelbraun, und schließlich schied sich der bei der Reduktion gleichzeitig entstehende Schwefel in dichten Massen am Boden des Gefäßes ab. Da während der Dauer der Reduktion in der Flüssigkeit stets ein Ueberschuß von Ammoniumsulfidlösung vorhanden sein mußte, wurde der Rest desselben nach Bedarf allmählich hinzugefügt. Wenn die oben angegebene Menge des Isonitrosokörpers in die Flüssigkeit eingetragen war, mußte das Reaktionsgemisch noch solange gekocht werden, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff vollkommen verschwunden war. Darauf wurde die heiße Lösung sofort vom Schwefel getrennt, der Letztere mit etwas Wasser ausgewaschen und das Filtrat in eine Porzellanschale gegossen. Nach einiger Zeit hatte sich ein Teil der Diaminoverbindung am Boden der Schale in gelben Kristallen abgesetzt. Dieser Niederschlag vermehrte sich beim freiwilligen Eindunsten der Flüssigkeit. Ein gewisser Teil der Diaminoverbindung schied sich aber immer als eine auf der Oberfläche dieser Flüssigkeit schwimmende zähe Masse ab, und zwar in verhältnismäßig großer Menge dann, wenn die Lösung noch Schwefelwasserstoff enthielt. Diese zähe Masse mußte getrennt von dem kristallinischen Produkt behandelt werden: entweder wurde sie — auf einem Uhrglase ausgebreitet — im Vacuumexsicator getrocknet, dann im Mörser zerrieben und aus Wasser umkristallisiert; oder schneller verfuhr man, indem man sie in kochendem absolutem Alkohol löste und diese Lösung mit Wasser verdünnte; in der Kälte schied sich daraus die Base kristallinisch ab und konnte nunmehr zusammen mit dem Teil der Base, der sofort kristallinisch ausgefallen war, weiter verarbeitet werden.

Wenn die oben erwähnte, klare ammoniakalische Lösung des 6-Oxy-3-Allyl-4-5-Diamino-2-Thiopyrimidins statt dem freiwilligen Verdunsten unterworfen zu werden, im Vakuum stark eingeengt wurde, fiel das Diaminopyrimidin in reinerem Zustande und schneller aus. Die Ausbeute betrug nahezu 90% der Theorie.

Zur Reinigung wurde die Verbindung wiederholt aus heißem Wasser umkristallisiert und fiel hierbei in schwach gelb gefärbten mikroskopischen Kristallen vom Schmelzpunkt 198° wieder aus.

Analysen:

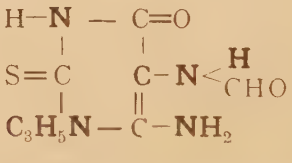
0,1020 g Substanz: 0,1590 g CO_2 und 0,0470 g H_2O
0,1327 g „ 32,1 ccm N (20°, 771 mm)
0,2417 g „ 0,2784 g $BaSo_4$ (nach Pringsheim)

Gefunden	Berechnet für $C_7H_{10}ON_4S$
C 42,51%	C 42,43%
H 5,16%	H 5,05%
N 28,11%	N 28,28%
S 15,82%	S 16,16%

Das Diaminopyrimidin ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird beim Kochen mit der Base reduziert.

Zur Darstellung seines **Chlorhydrates** wurde das Diamin in verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen: das salzsaure Salz schied sich schließlich in rosagelben Nadeln ab, die in Wasser, Alkohol und Salzsäure leicht löslich waren.

Formylderivat des 6-Oxy-3-Allyl-4-5-Diamino-2-Thio-Pyrimidins.



Zur Darstellung des Formylderivates wurden 5 g der oben beschriebenen Diaminobase mit der 15-fachen Menge 95% Ameisensäure am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten. Hierbei löste sich das Diamin, das zum Teil schon in der Kälte gelöst war, mit hellroter Farbe vollständig auf. Diese Lösung wurde nach einstündigem Kochen im Vakuum zur Trockene eingedampft. Hierbei schied sich ein dicker gelber Sirup ab, der mit Wasser versetzt, alsbald kristallinisch wurde; zur vollständigen Vertreibung der Ameisensäure mußte dieses Abdampfen noch mehrere Male wiederholt werden. Schließlich wurde die Formylverbindung mit wenig Wasser auf ein Filter gespült und abgesaugt. Die Ausbeute betrug 90% der Theorie.

Zur Reinigung wurde die Formylverbindung in heißem, **schwach alkalischem** Wasser gelöst, diese Lösung einen Augenblick mit Tierkohle aufgekocht, und das heiße Filtrat durch verdünnte Essigsäure übersättigt. Auf diese Weise

erhielt ich das Formylderivat in nur schwach gelb gefärbten abgestumpften Nadeln, die bei 201° sinterten und bei 229° schmolzen.

Analysen:

0,1304 g Substanz lufttrocken): 0,1871 g CO_2 und 0,0587 g H_2O

0,0921 g „ „ 18,6 ccm N (21°, 765 mm)

Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_4S + 1aq$
C 39,13%	C 39,34%
H 5,04%	H 4,92%
N 23,16%	N 22,95%

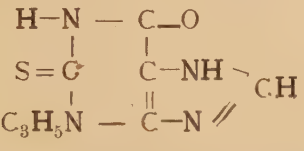
Der Analyse zufolge enthielt die Substanz ein Molekül Kristallwasser; es wurde gefunden, daß dieses beim Erhitzen der Substanz auf 120° entwich:

0,1129 g Substanz verloren: 0,0082 g H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_4S + 1aq$
H_2O 7,26%	H_2O 7,38%

In Alkohol, Eisessig und Wasser ist das Formylderivat leicht löslich. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es Ameisensäure ab.

3-Allyl-2-Thio-Hypoxanthin.



5 g des oben genannten Formylderivates wurden in 50 ccm **kochender 8% Natronlauge** gelöst und diese Lösung mit Tierkohle aufgekocht. Während das 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-5-Formylamino-2-Thiopyrimidin auf die weiter oben beschriebene Weise aus seiner heißen wässerigen Lösung, die nur wenig Alkali enthielt, durch Essigsäure unverändert wieder ausgefällt werden konnte, wurde hier durch Kochen desselben in der konzentrierten Lauge erreicht, daß aus dem Formylderivat ein Molekül Wasser abgespalten und auf diese Weise der Purinring geschlossen wurde. Aus dieser alkalischen Lö-

sung fiel nunmehr nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure das 3-Allyl-2-Thiohypoxanthin in hellgelben langen Rechtecken vom Schmelzpunkt 243° aus. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 85% der Theorie.

Zur Analyse wurde das Hypoxanthinderivat durch mehrfaches Umfällen aus alkalischem Wasser mit Essigsäure gereinigt.

Analysen:

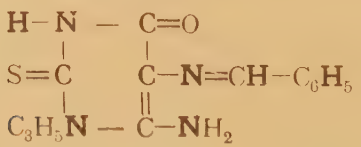
0,1038 g Substanz: 0,1749 g CO_2 und 0,0338 g H_2O
0,1295 g „ 30,2 ccm N (20°, 761 mm)
0,2153 g „ 0,2344 g $BaSO_4$ (nach Pringsheim)

Gefunden	Berechnet für $C_8H_6ON_4S$
C 45,95%	C 46,15%
H 3,64%	H 3,85%
N 26,74%	N 26,92%
S 14,95%	S 15,39%

Das 3-Allyl-2-Thiohypoxanthin ist leicht löslich in Eisessig, Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erweist sich der Körper zum Unterschied von der obigen Formylverbindung vollkommen beständig.

Wurde eine geringe Menge des 3-Allyl-2-Thiohypoxanthins in schwach salpetersaurem Wasser gelöst und die Lösung mit etwas Silbernitratlösung versetzt, so fiel ein weißer, kristallinischer Niederschlag aus, der sich beim Kochen wieder löste, wenn zu der Flüssigkeit noch ein paar Tropfen verdünnte Salpetersäure hinzugefügt worden waren. Beim Erkalten dieser Lösung schied sich das Doppelsalz von Silbernitrat und dem Silbersalz des 3-Allyl-2-Thiohypoxanthins in weißen, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab.

Benzylidenderivat des 6-Oxy-3-Allyl-4-5-Diamino-2-Thio-Pyrimidins.



5 g 6-Oxy-3-Allyl-4-5-Diamino-2-Thiopyrimidin wurden in 100 ccm heißem, mit Essigsäure schwach angesäuertem Wasser

suspendiert und das Gemisch mit 2,9 g Benzaldehyd versetzt, der zuvor in etwas absolutem Alkohol gelöst worden war. Hierbei schied sich sofort ein eigelber Niederschlag ab. Das Gemisch wurde nun so lange durchgeschüttelt, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden war, was gewöhnlich nach etwa 10 Minuten der Fall war. Das so erhaltene Benzylidenderivat war nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton rein genug zur weiteren Verarbeitung. Die Ausbeute betrug 80% der Theorie.

Zur Analyse wurde die Verbindung durch Umkristallisieren entweder aus Eisessig oder aus absolutem Alkohol gereinigt. Das Benzylidenderivat fällt aus diesen Lösungen in hellgelben Platten aus, die bei 226° schmelzen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech an der Luft verbrennt es mit stark rußender Flamme.

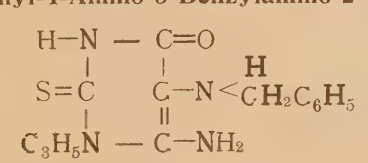
Analysen:

0,1213 g Substanz: 0,2607 g CO_2 und 0,555 g H_2O
0,0907 g „ „ 17,3 ccm N (23°, 755 mm)

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_4S$
C 58,62%	C 58,74%
H 5,12%	H 4,50%
N 19,46%	N 19,58%

Beim Kochen des Benzylidendevirates mit verdünnter Schwefelsäure trat unter gleichzeitiger Abspaltung von Benzaldehyd Lösung ein; auch schon durch Kochen mit Wasser wurde die Verbindung allmählich zersetzt.

6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-5-Benzylamino-2-Thio-Pyrimidin.



Zur Ueberführung in die entsprechende Benzylverbindung wurden 2 g des eben beschriebenen Benzylidenkörpers in 40 ccm Wasser suspendiert und dem Gemisch allmählich die 20-fache Menge 2% Natriumamalgam hinzugefügt. Zunächst durfte das Reaktionsgemisch nur vorsichtig mit kleinen Mengen Amalgam durchgeschüttelt werden, und zwar so lange, bis Lösung durch das entstehende Alkalihydroxyd eingetreten

war, dann wurde der Rest des Natriumamalgams auf einmal hinzugefügt und das Gemisch eine Stunde in die Schüttelmaschine gespannt. Nach beendigter Reduktion wurde die vorher dunkelgelbe, nunmehr aber fast farblose Flüssigkeit von dem Quecksilber abgegossen. Beim Ansäuern der einmal aufgekochten Lösung durch 25% Essigsäure fiel dann das Benzylderivat als hellgrüner Niederschlag aus. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 70% der Theorie.

Analysenrein wurde die Benzylverbindung durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol gewonnen. Man erhielt sie so in weißen rechteckigen Platten vom Schmelzpunkt 175°.

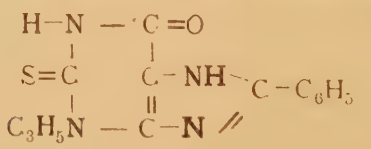
Analysen:

0,1264 g Substanz: 0,2698 g CO_2 und 0,0613 g H_2O
0,0920 g „ 15,8 ccm **N** (24°, 759 mm)
0,2397 g „ 0,1890 g $BaSO_4$ (nach Pringsheim)

Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{16}ON_4S$	
C	58,21%	C	58,33%
H	5,43%	H	5,56%
N	19,27%	N	19,44%
S	10,83%	S	11,11%

In Wasser ist das Benzylaminopyrimidin fast unlöslich, löst sich jedoch in Eisessig und in Alkalien leicht auf. Aus der Lösung in Alkalien scheidet sich das Benzylderivat auf Zusatz von Essigsäure unverändert wieder aus.

3-Allyl-8-Phenyl-2-Thio-Hypoxanthin.



5 g (1 Mol) des 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-5-Benzalamino-2-Thiopyrimidins wurden in 100 ccm auf dem Wasserbade erwärmten Eisessigs gelöst und zu dieser Lösung allmählich 6 g (2 Mol) trockenes sublimiertes Ferrichlorid hinzugefügt. Die Lösung färbte sich hierbei dunkelbraun und nach etwa einer halben Stunde gab eine Probe derselben mit Kaliumferrocyanid nur noch eine schwache Blaufärbung, mit Kaliumferricyanid dagegen fiel ein dicker blauer Niederschlag aus, ein Beweis dafür, daß das Ferrichlorid reduziert worden war.

Sehr bald schied sich aus der braunen Flüssigkeit ein gelber kristalliner Niederschlag, das 3-Allyl-8-Phenyl-2-Thiohypoxanthin, ab. Der Rest des Hypoxanthinderivates fiel beim Abkühlen der Eisessig-Lösung aus. Die Ausbeute betrug etwa 60% der Theorie.

Durch mehrfaches Umfällen aus alkalischem Wasser durch Essigsäure wurde die Substanz gereinigt und ergab bei der Verbrennung folgende Werte:

Analysen:

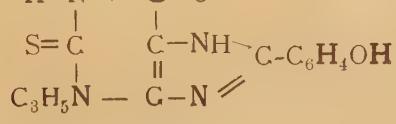
0,1257 g Substanz: 0,2720 g CO_2 und 0,0471 g H_2O
0,1018 g „ 17,6 ccm N (23°, 761 mm)

Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}ON_4S$	
C	59,01%	C	59,15%
H	4,19%	H	4,23%
N	19,54%	N	19,72%

Das 3-Allyl-8-Phenyl-2-Thiohypoxanthin ist schwer löslich in organischen Lösungsmitteln wie Eisessig und Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde es weder gelöst, noch wurde es zersetzt. Im Schmelzröhrchen erhitzt, färbte sich die Substanz zwar oberhalb 270° schwach gelb, aber bis 290° war kein Schmelzen zu bemerken.

Das 3-Allyl-8-Phenyl-2-Thiohypoxanthin konnte auch auf direktem Wege aus dem 6-Oxy-3-Allyl-4-5-Diamino-2-Thioprimidin gewonnen werden. Hierfür wurden 3 g der Diaminobase in 30 ccm kochendem Eisessig gelöst und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung 1,6 g in absolutem Alkohol gelöster Benzaldehyd gegeben: das entstehende Benzylidenderivat blieb unter diesen Versuchsbedingungen in Lösung. Nunmehr wurde die Lösung wie oben allmählich mit 4,8 g sublimierten Ferrrichlorids versetzt. Auch hier trat wie bei der ersten Darstellungsweise eine Dunkelfärbung der Flüssigkeit ein, und nach längerem Stehen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade setzte sich am Boden des Gefäßes das 3-Allyl-8-Phenyl-2-Thiohypoxanthin ab. Die Ausbeute betrug hier jedoch nur 40% der Theorie.

3-Allyl-8-Oxyphenyl-2-Thio-Hypoxanthin.



Es wurden 2 g des Diamins in 15 ccm kochendem Eisessig gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade mit 1,2 g Salicylaldehyd und 3,2 g sublimiertem Ferrichlorid versetzt. Die Lösung färbte sich sofort dunkelbraun; die Beendigung der Oxydation konnte dadurch festgestellt werden, daß eine Probe der Lösung, mit Kaliumferricyanid versetzt, eine starke blaue Fällung gab. Da auch nach längerem Stehen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade das entstandene Hypoxanthinderivat nicht ausfiel, wurde die heiße Lösung mit etwa 30 ccm Wasser versetzt und dann, um den Niederschlag von dem gleichzeitig ausgefallenen Ferrihydroxyd zu befreien, so lange verdünnte Salzsäure zugegeben, bis die anfangs schmutziggraue Farbe des Niederschlages in Hellgelb übergegangen war. Der Niederschlag wurde sofort abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Durch mehrfaches Lösen desselben in amoniakalischem Wasser und wieder Ausfällen durch Essigsäure wurde das 3-Allyl-8-Oxyphenyl-2-Thio-Hypoxanthin gereinigt und in nur schwach gefärbten, mikroskopischen Kristallen erhalten.

Analysen:

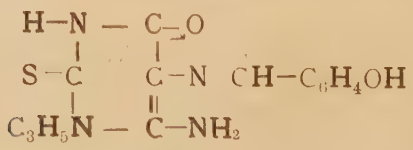
0,1137 g Substanz: 0,2328 g CO_2 und 0,0420 g H_2O

0,0950 g Substanz: 15,7 ccm **N** (24°, 755 mm)

Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_4S$	
C	55,84%	C	56,00%
H	4,13%	H	4,00%
N	18,47%	N	18,67%

In Eisessig ist das 3-Allyl-8-Oxyphenyl-2-Thiohypoxanthin nur etwas löslich, fast unlöslich in Alkohol und Wasser. Im Schmelzröhrchen bis 290° erhitzt, verändert sich die Substanz nicht.

Oxybenzylidenderivat des 6-Oxy-3-Allyl-4-5-Diamino-2-Thio-Pyrimidins.



Zu der Suspension von 4 g Diaminobase in 80 ccm heißem, schwach essigsaurem Wasser fügte ich 2,4 g Salicylaldehyd,

worauf sich sofort ein eigelber Niederschlag abschied, der sich noch vermehrte, als das Reaktionsgemisch so lange geschüttelt wurde, bis der Geruch nach Salicylaldehyd verschwunden war. Nach dem Absaugen des ausgefallenen Oxybenzylidenderivates wurde dasselbe mit Aether ausgewaschen.

Zur Analyse wurde die Verbindung durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt und schied sich hierbei in hellgelben rechteckigen Platten ab.

Analyse:

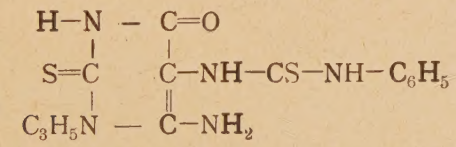
0,1031 g Substanz: 17,0 ccm N (23°, 759 mm)

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_4S$
N 18,56%	N 18,54%

Im Schmelzröhrchen erhitzt, schmilzt das Oxybenzylidenderivat bei 248°, nachdem es bereits bei 224° zusammengesintert ist. Es ist sehr leicht löslich in Eisessig; durch kochende, verdünnte Mineralsäuren wird die Verbindung in Lösung gebracht und dabei unter Abspaltung von Salicylaldehyd zersetzt.

Wurde eine Probe des 6-Oxy-3-Allyl-4-Amino-5-Oxybenzalamino-2-Thiopyrimidins in heißem Eisessig gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade mit Ferrichlorid behandelt, so bildete sich, wie zu erwarten war, das 3-Allyl-8-Oxyphenyl-2-Thiohypoxanthin.

6-Oxy-3-Allyl-4-5-Diamino-2-Thio-Pyrimidin und Phenylsenföl.



Zu der Lösung von 1 g 6-Oxy-3-Allyl-4-5-Diamino-2-Thiopyrimidin in 40 ccm kochendem Wasser wurden 0,7 g in absolutem Alkohol gelöstes Phenylsenföl hinzugegeben, das Gemisch gut durchgeschüttelt und am Rückflußkühler gekocht. Schon nach 15 Minuten begann die Abscheidung des Anlagerungsproduktes, und nach einer Stunde konnte die Reaktion als beendet angesehen werden. Um noch den Rest des Phenylthioharnstoffs auszufällen, wurde das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit ein paar Tropfen Essigsäure versetzt.

Durch mehrfaches Lösen in alkalischem Wasser und

wieder Ausfällen durch Essigsäure wurde das Derivat analysenrein erhalten; es fiel dabei in gelben Nadeln aus, die bei 198° unter Gasentwicklung schmolzen.

Analysen:

0,1100 g Substanz (lufttrocken) 0,1831 g CO_2 und 0,0483 g H_2O

0,1056 g „ „ 18,0 ccm N (24°, 757 mm)

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{15}ON_5S_2 + 2aq$
C 45,40%	C 45,53%
H 4,91%	H 5,15%
N 19,07%	N 18,97%

Der Analyse zufolge enthielt die Substanz 2 Moleküle Kristallwasser, die beim Erhitzen der Substanz auf 130° abgegeben wurden.

0,1316 g Substanz verloren 0,0127 g H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{15}ON_5S_2 + 2aq$
H_2O 9,65%	H_2O 9,76%

In absolutem Alkohol ist der Phenylthioharnstoff fast unlöslich, nur wenig mehr löslich in Wasser, hingegen löst er sich sehr leicht in Eisessig auf.

Lebenslauf

Ich, Johanna Heilmann, wurde am 15. Dezember 1899 in Berlin als Tochter des Geschäftsführers Hans Heilmann und seiner Ehefrau Margarete, geb. Bie, geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Zunächst besuchte ich eine Privatschule in Berlin-Friedenau, dann von Ostern 1909 ab die Königin Luise-Schule zu Friedenau. Da wir Ostern 1915 nach Wilmersdorf übersiedelten, wurde ich in die Viktoria Luise-Schule umgeschult. Ich verließ sie mit dem Zeugnis der lyzealen Reife und bestand Ostern 1920 das Abiturium in der Cecilienschule in Wilmersdorf. Im darauffolgenden Sommersemester ließ ich mich in Marburg bei der philosophischen Fakultät immatrikulieren. Vom Herbst 1920 bis zum Herbst 1925 arbeitete ich praktisch im Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität Berlin. Daselbst bestand ich bei Herrn Professor Schlenk das Verbandsexamen und das Doktorandum. Meine Dissertationsarbeit führte ich bei Herrn Professor Traube aus.